

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251119 ✓

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl. A61K 7/00

(21)Application number : 09-053743 (71)Applicant : NIPPON PAPER IND
CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.1997 (72)Inventor : SATO SHINJI
TACHIKAWA
KUMIKO
HANADA NORIHIRO
NANBA HIROAKI

(54) FORMULATING AGENT FOR COSMETIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a formulating agent excellent in suspension stability, slight in irritation to skin, providing smooth touch and improving functions of cosmetic, by using white powdery carboxymethyl cellulose.

SOLUTION: This formulating agent comprises white powdery water-insoluble or water swellable carboxymethyl cellulose. Preferably the carboxymethyl cellulose has 0.01-0.4 carboxymethyl substitution degree and 60-88% type I crystallization degree. A regenerated cellulose such as yarn obtained by dissolving a natural cellulose such as pulp in a solvent such as a cupri-ammonium solution and spinning the solution is used as the starting raw material of the cellulose.

6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251119

(43) 公開日 平成10年(1998) 9 月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

J

L

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-53743

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 3 月10日

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 佐藤 伸治

山口県岩国市飯田町 2 丁目 8 番 1 号 日本
製紙株式会社化成品開発研究所内

(72) 発明者 太刀川 久美子

山口県岩国市飯田町 2 丁目 8 番 1 号 日本
製紙株式会社化成品開発研究所内

(72) 発明者 花田 宣弘

山口県岩国市飯田町 2 丁目 8 番 1 号 日本
製紙株式会社化成品開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 河澄 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧品用配合剤

(57) 【要約】

【課題】 懸濁安定性に優れると共に、皮膚に対する刺激性が少なく且つ滑らかな感触を付与し、化粧品の伸び、すべり、保水性、保湿性、付着性、被覆性などの諸機能が改良できる化粧品用配合剤を提供する。

【解決手段】 白色粉末状の水不溶性又は水膨潤性のカルボキシメチルセルロースであって、グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が 0.01~0.4 であることを特徴とする化粧品用配合剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 白色粉末状の水不溶性又は水膨潤性のカルボキシメチルセルロースである化粧品用配合剤。

【請求項 2】 グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が 0.01~0.4 である請求項 1 記載の化粧品用配合剤。

【請求項 3】 グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が 0.01~0.4 であり、且つセルロース I 型の結晶化度が 60% 以上 88% 未満である請求項 1 記載の化粧品用配合剤。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は化粧品用配合剤の改良に関する。さらに詳しくは、クリーム状、ペースト状、液状、エアゾル状化粧品に配合した場合、懸濁安定性に優れると共に、皮膚刺激性が少なく且つ滑らかな感触を付与し、化粧品の伸び、すべり、保水性、保湿性、付着性、被覆性などの諸機能が改良できる配合剤を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、化粧品用配合剤として、汎用されているタルク、亜鉛華、酸化チタン、カオリン等の無機物質は、硬度が高いものが多く、たとえ粉碎処理を施し微細化しても、粒子表面は鋭利な状態を呈し、皮膚に対する刺激性は強く残る。

【0003】さらに、化粧品の使用形態からみた場合、常時人間の皮膚に直接、間接に接触するものであり、口紅や歯磨きに至っては、少量であっても口から摂取する可能性がある。

【0004】これらの問題を解決するために、特公昭 40-6118 号に微結晶セルロースを化粧品配合剤として使用することが提案されている。確かにセルロース質は硬度が低く、無機物質と比較して皮膚に対する刺激性は改善されるが、ザラザラした感触を与えるなど不十分である。そこで微結晶セルロースの粒子形状や粒度を改良する試みがなされている。

【0005】即ち、特公昭 61-21201 号には粒子の長軸と短軸の比が 3 以下の卵形に近い粒子形状をなし、かつ平均粒子径 3~30 μm である化粧品用配合剤が、特開平 5-32519 号には積算体積 50% の粒径が 0.3~6 μm であり、且つ 3 μm 以下の粒子の積算体積割合が 25% 以上の微粒化セルロース素材と水を必須成分とする化粧用組成物が開示されている。

【0006】確かに粒度を小さくすることにより、皮膚に対する刺激性は改善されるが、逆に、極度に微細な粒子になると、人体の皮膚表面の汗線を詰めて正常な皮膚呼吸を阻害する恐れがある。

【0007】また、極度に微細化した微結晶セルロースは、通常湿式粉碎又は湿式摩砕により製造されるが、これを乾燥するとセルロース粒子同士が強固に凝集するた

め、粒度の増大が生じる。この粒度が増大した微結晶セルロースは水中に投入しても、もとの粒度にまで再分散しない。従って、極度に微細化された微結晶セルロースは、水に分散したスラリー又はペースト状で化粧品に添加されることになる。その為、余分な水を大量に持ち込むことになり、化粧品への添加量に制限を受ける。更に長期保存した場合、カビや細菌による腐敗の問題が生じる。

【0008】また、従来の無機物質や微結晶セルロースをクリーム状や液状の化粧品に配合した場合、それら粒子が経時的に沈降することがある。そこで、これら粒子の懸濁安定性を高めるため、水溶性高分子などの増粘剤を添加して系の粘度を高める改善も行われている。しかしながら、この増粘による安定化は、化粧品で多くの場合に欠点となるベトツキ感が生じるので、増粘剤を多量に添加する事ができず、従ってその改善効果も小さい。

【0009】更に、従来の無機物質や微結晶セルロースは保水性に乏しく、化粧品に配合した時の本来の機能である、伸び、すべり、保水性、保湿性、付着性、被覆性などの機能においても満足できるものではなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、懸濁安定性に優れると共に、皮膚に対する刺激性が少なく且つ滑らかな感触を付与し、化粧品の伸び、すべり、保水性、保湿性、付着性、被覆性などの諸機能が改良できる化粧品用配合剤を提供することにある。

【0011】また、従来の微細化したセルロースと異なり粉末状で製品として取り扱うことができるという特徴をもつ。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題に注目し鋭意検討を行った結果、懸濁安定性に優れると共に、皮膚に対する刺激性が少なく且つ滑らかな感触を付与し、化粧品の伸び、すべり、保水性、保湿性、付着性、被覆性などの諸機能が改良できる全く画期的な化粧品用配合剤を見出し本発明を完成するに至った。

【0013】即ち、本発明は、白色粉末状の水不溶性又は水膨潤性のカルボキシメチルセルロースである化粧品用配合剤である。また、グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が 0.01~0.4 であり、さらにセルロース I 型の結晶化度が 60% 以上 88% 未満であることを特徴とする化粧品用配合剤である。

【0014】

【発明の実施の形態】本願発明において、白色粉末状の水不溶性又は水膨潤性のカルボキシメチルセルロースを化粧品用配合剤として用いることにより、懸濁安定性に優れると共に、皮膚に対する刺激性が少なく且つ滑らかな感触を付与し、化粧品の伸び、すべり、保水性、保湿

性、付着性、被覆性などの諸機能が改良されることを見出した。

【0015】本願発明のグルコース単位当たりの置換度が0.01～0.4であるカルボキシメチルセルロースは、その原料であるセルロースの結晶構造を保持しているため、水中に於いて水を吸収し膨潤はするが、可溶化することなく粒子としての形態を維持する。水の吸収による膨潤は特に粒子表面で強く起こり、水和によりゲル化した薄い層を形成する。このため粒子は水中で沈降することなく長時間安定して存在することが可能となる。また、この様な水不溶性又は水膨潤性のカルボキシメチルセルロースは、通常の水可溶性のカルボキシメチルセルロースとは異なり、溶液の粘度が高くなることなく、化粧品のベタツキ感も生じない。

【0016】グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が0.01以下では、粒子の保水性が不十分であり、懸濁安定性が悪く、また皮膚に対する刺激が強くなる。一方、0.4以上では、水に可溶となり、粒子としての形態を保持できなくなる。

【0017】また、セルロース1型の結晶化度が60～88%のものが好ましい。セルロース1型の結晶化度が60%未満では、水への溶解が起こり易くなり、88%以上では、高い結晶性に由来して、十分な親水性、水膨潤性を得ることができず、何れの場合でも本願発明の特徴を十分に発揮することはできない。

【0018】また、本発明のカルボキシメチルセルロースは、粒子表面に水和してゲル化した薄い層を形成するため、無機質物質や微結晶セルロースの粒子に見られる様な肌に対する刺激性、ザラツキ感がなく、滑らかな感触を与えるものとなる。更に、本発明のカルボキシメチルセルロースを化粧品に配合した場合、従来の無機質物質や微結晶セルロースに比べると、その独特の保水性、ゲル形成性ゆえに、化粧品の伸び、すべり、保水性、保湿性、付着性、被覆性が遥かに改良される。

【0019】また、本発明のカルボキシメチルセルロースは、微結晶セルロースとは異なり、乾燥して粒子同士が凝集しても、水に分散すると、容易にもとの粒度にまで再分散する。従って、スラリー又はペースト状は勿論、乾燥した粉末としても化粧品へ添加することが可能である。この場合、余分な水を大量に持ち込むことがないので、化粧品への添加量に制限を受けることはない。また、長期間保存してもカビや細菌による腐敗の問題が

ない。

【0020】本発明に使用されるカルボキシメチルセルロースの発底原料には、パルプ、リンターなどの天然セルロース、又はセルロースを銅アンモニア溶液、モルホリン誘導体など何らかの溶媒に溶解し、改めて紡糸された繊維などの再生セルロースが用いられる。また、これらセルロース原料を、酸加水分解、アルカリ酸化分解等による化学的粉碎処理、セルロース分解酵素による酵素的粉碎処理、乾式又は湿式ボールミル、ハンマーミル、ジェットミル等による機械的粉碎処理、爆砕処理、更にはこれら粉碎処理を組み合わせることにより微細化して用いても良い。

【0021】カルボキシメチルセルロースの製造法としては特に限定されないが、グルコース単位当たり0.01～0.4のカルボキシメチル基をエーテル結合させて製造される。

【0022】カルボキシメチルセルロースはそのまま用いても良いが、粉末化し易いように機械的に粉碎又は摩砕した方が望ましい。乾式で粉碎又は摩砕を行う場合、ハンマーミル、ピンミル等の衝撃式ミル、ボールミル、タワーミル等の媒体ミル、ジェットミル等が例示される。湿式で粉碎又は摩砕を行う場合、ホモジナイザー、マスコロイダー（増幸産業社製）、コボールミル（神鋼パンテック社製）を例示することができる。

【0023】

【実施例】本発明を下記の実施例により詳細に説明する。なお物性評価は以下に示す通りに行った。なお、物性評価は以下に示す方法の通りに行った。

【0024】（1）カルボキシメチル置換度（以下DSとする）

試料約2.0gに硝酸メタノール溶液（無水メタノール1lに濃硝酸100mlを加えた液）を100mlを加え、3時間振とうして、カルボキシメチルセルロースナトリウム（Na-CMC）をカルボキシメチルセルロース（H-CMC）にする。その絶乾H-CMC1.5～2.0gに80%メタノール15mlを加えて膨潤し、0.1N-NaOH100mlを加えて室温で3時間振とうする。フェーノールフタレインを指示薬として、0.1N-H₂SO₄で過剰のNaOHを逆滴定する。DSは次式により算出する。

【0025】

【式1】

$$100 \times F' - 0.1 N-H_2SO_4 (ml) \times F$$

$$\times 0.1 = A$$

H-CMCの絶乾重量 (g)

$$0.162A$$

$$DS = \frac{\quad}{\quad}$$

$$1 - 0.058A$$

A : H-CMC 1 g を中和するに必要な 1 N-NaOH の量 (ml)

F : 0.1 N-H₂SO₄ のファクター

F' : 0.1 N-NaOH のファクター

【0026】(2) 結晶化度の測定

セルロース I 型の結晶化度は、試料の X 線回折を測定することで求めた。X 線回折の測定は、適当量の試料をガラスセルに寄せ、X 線回折測定装置 (RAD-2C システム、理学電気社製) を用いた。セルロース I 型の結晶化度の算出は Segal らの手法 (L. Segal, J. J. Greely et al, Text. Res. J., 29, 786, 1959)、並びに Kamide らの手法 (K. Kamide et al, Polymer J., 17, 909, 1985) を用いて行い X 線回折測定から得られた回折図の $2\theta = 4^\circ \sim 32^\circ$ の回折強度をベースラインとして、002 面の回折強度と $2\theta = 18.5^\circ$ のアモルファス部分の回折強度から次式により算出した。

$$\chi_c = (1002c - la) / 1002c \times 100$$

χ_c : セルロース I 型の結晶化度 (%)

1002c : $2\theta = 22.6^\circ$ 、002 面の回折強度

la : $2\theta = 18.5^\circ$ 、アモルファス部分の回折強度

【0027】(3) 平均粒径

島津製作所レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-1100 型) を用いて、試料を蒸留水で 0.1 重量% に希釈し、装置内に内蔵する超音波発信器で粒子の 2 次*

*凝集を壊した状態で測定する。尚、平均粒子径は積算体積 50% の粒径で表示した。

【0028】(4) 水に対する溶解性

試料 2 g を水 100 ml に加え、スターラーで 10 分間攪拌後、その状態を目視で判断した。

【0029】(5) 懸濁安定性

室温にて 1 週間放置後、保存容器の底に沈殿物が見られないものを○、沈殿物が見られるものを×とする。

【0030】(6) ゼラツキ感のなさ、ベタツキ感のなさ、伸び、保湿性、付着性

女性パネラー 15 名に 1 ヶ月間の使用試験を行わせた。11~15 名が良好と判定したものを○、6~10 名が良好と判定したものを△、0~5 名が良好と判定したものを×とする。

【0031】なお、実施例及び参考例で使用したカルボキシメチルセルロース及び微結晶セルロースの基本物性を表 1 に示す。

【0032】

【表 1】

表 1

| 試料名 | DS | セルロース I 型 結晶化度 (%) | 平均粒径 (μm) | 水に対する溶解性 |
|-----|-------|-----------------------|---------------------|----------|
| A | 0.10 | 73.5 | 30 | 不溶、一部膨潤 |
| B | 0.30 | 66.2 | 30 | 不溶、膨潤 |
| C | 0.10 | 74.8 | 6 | 不溶、一部膨潤 |
| D | 0.30 | 68.4 | 6 | 不溶、膨潤 |
| E | 0.005 | 86.5 | 30 | 不溶、非膨潤 |
| F | 0.005 | 88.3 | 6 | 不溶、非膨潤 |
| G | 0.60 | 0 | — | 可溶 |
| H | — | 90.2 | 30 | 不溶、非膨潤 |
| I | — | 89.7 | 6 | 不溶、非膨潤 |

試料 A~G はカルボキシメチルセルロース

試料 H~I は微結晶セルロース

【0033】実施例1、参考例1

*に示す。

表2に示す処方の乳液状の化粧用組成物を作製し、懸濁安定性、ザラツキ感のなさ、ベトツキ感のなさ、伸び、保湿性、付着性に対するパネル評価を行った結果を表3*

【0034】

【表2】

表2

| | 重量% |
|-----------------------------|-----|
| ステアリン酸 | 4 |
| スクワラン | 5 |
| グリセリン | 5 |
| プロピレングリコール | 5 |
| ショ糖脂肪酸エステル | 2 |
| カルボキシメチルセルロース 又は微結晶セルロース | 3 |
| 水 | 70 |

【0035】

※ ※【表3】

表 3

| | 試料 | 懸濁安定性 | ザラツキ感 のなさ | ベタツキ感 のなさ | 伸び | 保湿性 | 付着性 |
|------|----|-------|--------------|--------------|----|-----|-----|
| 実施例1 | A | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | B | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | C | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | D | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 参考例 | E | × | × | ○ | × | △ | × |
| | F | × | △ | ○ | △ | △ | △ |
| | G | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ |
| | H | × | × | ○ | × | × | × |
| | I | × | △ | ○ | △ | × | △ |

【0036】

★濁安定性に優れ、ザラツキ感、ベトツキ感がなく、且つ伸び、保湿性、付着性が良好である。

【発明の効果】本願発明の化粧品用配合剤を用いた組成物は、従来の化粧品用配合剤を用いた組成物に対し、懸★40

フロントページの続き

(72)発明者 難波 宏彰

山口県岩国市飯田町2丁目8番1号 日本
製紙株式会社化粧品開発研究所内